PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/1613	19
H01M 8/04	A2	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. April 1999 (01.04.9	ľ
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Septer		Patent (AT, BE, CH, CF, DE, BK, ES, FI, FK, GB, G	ies R,
(30) Prioritätsdaten: 197 41 331.5 19. September 1997 (19.09).97) 1	Veröffentlicht Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.	zu
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten aus FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH Wilhelm-Johnen-Strasse, D-52425 Jülich (DE).	ser U [DE/D	5): E];	
 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MENZER, [DE/DE]; Siemensstrasse 35, D-52428 Jül HÖHLEIN, Bernd [DE/DE]; Korbweg 4, D-524 (DE). PEINECKE, Volker [DE/DE]; Plochinger D-73730 Esslingen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZ JÜLICH GMBH; Personal und Recht – Paten D-52425 Jülich (DE). 	41 Linr Strasse	ch 28,	

- (54) Title: METHOD AND DEVICE FOR COOLING FUEL CELLS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM KÜHLEN BEI BRENNSTOFFZELLEN

(57) Abstract

The invention relates to a device with a fuel cell and cooling means in addition to a cooling method in order to operate such a device. The fuel cell is cooled by converting a liquid into a gas. The heat which is to be dissipated is therefore supplied to a liquid which is thus converted into a gas. The liquid is heated to a boiling temperature before entering the fuel cell. The boiling temperature is lower than the operating temperature of the fuel cell. As a result, a homogeneous temperature distribution in the fuel cell is achieved.

(57) Zusammenfassung

Vorrichtung mit einer Brennstoffzelle und Kühlmitteln sowie ein Kühlverfahren zum Betrieb einer solchen Vorrichtung. Die brennstoffzelle wird durch Überführung einer Flussigkeit in ein Gas gekühlt. Die abzuführende Wärme wird also einer Flüssigkeit zugeführt, die dadurch in ein Gas umgewandelt wird. Die Flüssigkeit ist vor Eintritt in die Brennstoffzelle auf Siedetemperatur erhitzt worden. Die Siedetemperatur ist niedriger als die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle. Eine homogene Temperaturverteilung in der Brennstoffzelle wird so erreicht.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

п				·				
	AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
1	AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
Ì	AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ı	ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ı	ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
ı	BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
ı	BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
ı	BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
ı	BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
ı	BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ı	BJ	Benin	ΙE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
ı	BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
İ	BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
1	CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
ł	CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Јарал	NE	Niger	UZ	Usbekistan
l	CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
1	CH	Schweiz -	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
1	CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
ı	CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
	CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
1	CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
ł	CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
İ	DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
1	DK	Dānemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
Į	EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		
ı						- · ·		

Beschreibung

Verfahren und Vorrichtung zum Kühlen bei Brennstoffzellen

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung mit einer Brennstoffzelle und Kühlmitteln sowie ein Kühlverfahren zum Betrieb einer solchen Vorrichtung.

Eine Brennstoffzelle weist eine Kathode, einen Elektrolyten sowie eine Anode auf. Der Kathode wird ein Oxidationsmittel, z. B. Luft und der Anode wird ein Brennstoff, z. B. Wasserstoff zugeführt. Kathode und Anode einer Brennstoffzelle weisen in der Regel eine durchgehende Porosität auf, damit die beiden Betriebsmittel Brennstoff und Oxidationsmittel dem Elektrolyten zugeführt und das Produktwasser abgeführt werden können.

5

10

15

20

25

Es gibt Brennstoffzellen, bei denen protonenleitende Membranen als Elektrolyt eingesetzt und die bei Temperaturen von 80 °C betrieben werden. An der Anode einer solchen Brennstoffzelle bilden sich in Anwesenheit des Brennstoffs mittels eines Katalysators Protonen. Die Protonen passieren den Elektrolyten und verbinden sich auf der Kathodenseite mit dem vom Oxidationsmittel stammenden Sauerstoff zu Wasser. Elektronen werden dabei freigesetzt und elektrische Energie erzeugt.

Eine Membran einer Brennstoffzelle muß durchgängig befeuchtet sein, um eine hohe Protonenleitfähigkeit und damit eine hohe Leistungsdichte zu ermöglichen. Mit fortschreitendem Austrocknen sinkt die Protonenleitfähigkeit. Trocknet die Membran aus, so schrumpft sie zugleich. Die Permeabilität für Permanentgase nimmt zu,

und es treten mechanische Spannungen auf. Beides trägt zu einem möglichen Versagen der Brennstoffzelle bei.

Es ist bekannt, zur Vermeidung einer Austrocknung Wasserstoff zunächst durch Wasser perlen zu lassen und anschließend der Brennstoffzelle zuzuführen. Nachteilhaft treten dabei Druckverluste und folglich Leistungsverluste auf. Ferner erfordert die Durchführung des Verfahrens einen hohen apparativen Aufwand.

5

30

Es ist bekannt, Methanol als Brennstoff einzusetzen. 10 Methanol wird dann z. B. außerhalb der Brennstoffzelle in einem geeigneten Reaktor - der im folgenden Reformierungsreaktor genannt wird - reformiert und so in ein wasserstoffreiches Synthesegas überführt. Um die Reformierung mit einem optimalen Wirkungsgrad durchzuführen, 15 wird eine solche externe Reformierung bei erhöhten Temperaturen von ca. 300°C durchgeführt. Im Anschluß an die externe Reformierung wird das wasserstoffreiche Synthesegas gereinigt, indem es z.B. durch eine geeignete Membran geleitet wird. Dabei wird der Wasserstoff 20 von Verunreinigungen getrennt. Vor Eintritt in die Brennstoffzelle wird der Wasserstoff auf die vergleichsweise niedrige Betriebstemperatur der Brennstoffzelle gekühlt.

Die Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser heizt eine Brennstoffzelle auf. Daher muß diese gleichfalls gekühlt werden.

Es ist aus der Druckschrift DE 196 41 143 Al sowie aus der Druckschrift DE 196 36 908 Al bekannt, mit Hilfe von Wasser eine Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle zu kühlen und so zu gleich die Polymerelektrolytmembran zu befeuchten. Das flüssige Wasser verdampft in der Brennstoffzelle und bewirkt durch die Phasenumwandlung eine effiziente Kühlung der Zelle.

Aus der Druckschrift EP 0 415 330 A2 ist bekannt, Brennstoff zusammen mit Wasser in einem Quenchkühler zu kühlen und das Gemisch einer Brennstoffzelle zuzuführen. Durch Verdampfen des Wassers in einem Bereich nahe einer Brennstoffzelle wird diese gekühlt. Das Brennstoff-Wasserstoff-Gemisch wird einem Reformierungsreaktor zugeführt.

5

10

15

20

Strömt ein flüssiges oder gasförmiges Kühlmittel in einer Brennstoffzelle, so erwärmt es sich zunehmend. Je wärmer das Kühlmittel wird, desto schwächer wird seine Kühlleistung. Eine Brennstoffzelle in der vorgenannten Weise zu kühlen, führt demnach zu Temperaturgradienten in der Brennstoffzelle. Temperaturgradienten innerhalb einer Brennstoffzelle bedeuten, daß diese lokal nicht mit der optimalen Betriebstemperatur und folglich nicht mit dem optimalen Wirkungsgrad betrieben wird.

Wird die Brennstoffzelle lokal überhitzt, so droht eine lokale Austrocknung der Membran.

Mit fortschreitendem Austrocknen sinkt die Protonenleitfähigkeit und der elektrochemische Wirkungsgrad. Als Folge davon steigt in diesem Bereich die Wärmeerzeugung und verstärkt den Austrocknungsvorgang.

25 Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Kühlung, das einen leistungsfähigeren Betrieb einer Brennstoffzelle ermöglicht. Aufgabe der Erfindung ist ferner die Schaffung einer zugehörigen Vorrichtung.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Hauptanspruchs gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den rückbezogenen Ansprüchen.

WO 99/16139 4 PCT/DE98/02839

Anspruchsgemäß wird die Brennstoffzelle durch Überführung einer Flüssigkeit in ein Gas gekühlt. Die abzuführende Wärme wird also einer Flüssigkeit zugeführt, die dadurch in ein Gas umgewandelt wird.

Die Siedetemperatur der Flüssigkeit liegt unterhalb der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle. Die Flüssigkeit nimmt überschüssige Wärme der Brennstoffzelle auf, ohne sich dabei auf Temperaturen oberhalb der Betriebstemperatur zu erwärmen. Eine Überhitzung und ein damit verbundenes Austrocknen der Membran wird so verhindert.

15

20

Es wird mit einer siedenden Flüssigkeit gekühlt. Hierunter ist zu verstehen, daß die Flüssigkeit sich bereits beim Eintritt in die Brennstoffzelle auf Siedetemperatur befindet. Statt sich in der Brennstoffzelle
zunächst aufzuheizen, wird die siedende Flüssigkeit in
einen Dampf überführt. Folglich entstehen in der Brennstoffzelle keine Temperaturgradienten aufgrund einer
unterschiedlich temperierten (Kühl-) Flüssigkeit oder
Kühlluft. Die Temperatur bleibt so im Vergleich zum
eingangs genannten Stand der Technik über die gesamte
Zelle konstant. Die Brennstoffzelle kann folglich
gleichmäßig bei einer optimalen Betriebstemperatur betrieben werden.

Als geeignete Flüssigkeiten können alle Flüssigkeiten angesehen werden, die im vorgesehenen Temperaturbereich sieden können. Dies kann bei Umgebungsdruck (Normaldruck) aber auch im Über- oder Unterdruckbereich der Fall sein.

Beispielhaft seien folgende Flüssigkeiten nebst zugehörigen Betriebstemperaturen genannt:

Flüssigkeit	Siedetempera- tur/°C	Druck/bar	mögl. Betrieb- stemperatur der Zelle/°C
Wasser	70	0,31	80
Wasser	80	0,47	90
Wasser	90	0,70	100
Methanol	70	1,21	80
Methanol	80	1,78	90
Methanol	90	2,55	100
Ethanol	70	0,80	80
Ethanol	80	1,08	90
Ethanol	90	1,58	100

Gemische von Flüssigkeiten, die im entsprechenden Temperaturbereich sieden, können ebenfalls eingesetzt werden.

5

10

In einer Ausgestaltung des Verfahrens wird der Brennstoff zunächst durch eine externe Reformierung auf z. B. ca. 300 °C erwärmt. Der erwärmte Brennstoff wird anschließend durch Verdampfen von Wasser gekühlt. Als Mittel, mit dem ein Betriebsgas durch Verdampfen einer Flüssigkeit gekühlt wird, kann ein Quenchkühler vorgesehen werden.

Die bei einer solchen Kühlung auftretenden Druckverluste sind relativ gering. Wird ein extern reformierter
Brennstoff vor der Zuführung zur Brennstoffzelle durch
Verdampfen von Wasser in einem Quenchkühler gekühlt, so
wird der Brennstoff zugleich befeuchtet. So wird nicht

WO 99/16139 6 PCT/DE98/02839

nur der Wirkungsgrad bei der Stromerzeugung erhöht, sondern es entfällt ein zusätzlicher apparativer Aufwand für das Befeuchten des Brennstoffes.

5

10

30

Bei einem weiteren Beispiel wird das Oxidationsmittel zunächst komprimiert und dabei erwärmt. Durch das Komprimieren des Oxidationsmittels, üblicherweise Luft, entstehen in der Brennstoffzelle auf der Kathodenseite erhöhte Drücke. Ein erhöhter, auf der Kathodenseite herrschender Druck ist erwünscht, da hierdurch der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle gesteigert wird. Durch einen höheren Kathodendruck wird in der Brennstoffzelle entstehendes Produktwasser aus dem Kathodenraum in die Membran zurückgedrängt. So wird die Membran vorteilhaft befeuchtet.

Auch für die Abtrennung des in der Brennstoffzelle durch die Zellenreaktion produzierten Wassers ist ein erhöhter Druck vorteilhaft (häufig sogar notwendig), um die für das Gesamtsystem notwendige Wassermenge abscheiden zu können.

Wird das im Zuge der Verdichtung erwärmte Oxidationsmittel anschließend in einem Quenchkühler durch Verdampfen von Wasser gekühlt, so wird es zugleich vorteilhaft befeuchtet, ohne große Druckverluste hinnehmen
zu müssen. Einer Austrocknung der Membran wird folglich
weiter entgegengewirkt. Die Leistungsfähigkeit einer
Brennstoffzelle bleibt erhalten.

In einer vorteilhaften Ausführungsform wird in der Brennstoffzelle produziertes Wasser dem oder den Quenchkühlern zugeführt. Eine externe Wasserzufuhr kann entsprechend eingespart werden.

Eine Quenchkühlung hat zur Folge, daß ein Gas optimal befeuchtet werden kann. Die zur Verdampfung benötigte Wärme wird dem zugeführten heißen, trockenen Gas entWO 99/16139 7 PCT/DE98/02839

nommen. Das Gas wird dadurch gekühlt und gleichzeitig durch das verdampfte Wasser befeuchtet. Wenn die Temperatur des befeuchteten Gases so weit abgesenkt ist, daß eben kein zusätzliches Wasser mehr verdampft werden kann, so liegt eine optimale Befeuchtung des Gases vor.

5

10

15

20

25

30

Die Gastemperatur des befeuchteten Gases ist dann gleich einer Wassertemperatur, der ein Wasserdampfdruck zugeordnet ist, die dem Wasserdampfpartialdruck des befeuchteten Gases bei dieser Temperatur entspricht. Ein überschüssiger, kleiner Wasseranteil senkt die Temperatur des Gasgemisches nur geringfügig.

Bei dem vorgesehenen Arbeitsdruck (von z. B. 1,7 bar) auf der Anodenseite der Zelle und ausgehend von 300°C heißem Wasserstoff hinter der Reinigungsstufe, führt diese Form der Befeuchtung zu einer Temperatur, die in der Nähe der Arbeitstemperatur der Zelle liegt, bzw. geringfügig darunter.

Gastemperatur und Befeuchtungsgrad (relative Feuchte = 100%) sind dann derart, daß weder eine Kondensation durch die vorgesehene Kühlung und damit eine Transportbehinderung in der porösen Katalysatorschicht, noch eine Austrocknung der Membran geschehen kann.

Auf der Kathodenseite (betrieben bei erhöhtem Druck von z. B. 2 bar) wird die durch die Verdichtung auf ca. 100°C erwärmte Luft bei gleichzeitiger Befeuchtung von relativ 100% auf eine Temperatur im Bereich von 50°C gekühlt.

Dadurch kann das an der Kathode bei der Reaktion erzeugte Wasser unter Erwärmung durch Zellenabwärme aufgenommen werden. Wasser in flüssiger Form liegt auf diese Weise nur unmittelbar auf der Membran, d.h. im Bereich der Kathodenreaktion, vor. Eine Transportbehin-

WO 99/16139 8 PCT/DE98/02839

derung in der porösen Katalysatorschicht wird gering gehalten.

5

10

15

20

An der Kathode wird bei der Reaktion $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \Rightarrow H_2O$ ausschließlich Sauerstoff und Wasserstoff umgesetzt. Wird die zugeführte Luftmenge so gewählt, daß das Verhältnis von H_2 zu O_2 gleich $\frac{1}{2}$ ist, so ist die Luftzahl (Lambda) = 1. Allgemein ist die Luftzahl Lambda eine Stöchiometriezahl, die ein Maß für den Oxidationsmittelüberschuß an der Kathode darstellt. Lambda - Werte größer als "1" wirken sich positiv auf die ablaufende Kathodenreaktion aus. Die Stromausbeute erhöht sich zunächst mit größer werdenden Lamda-Werten.

Nachteilig steigt mit steigendem Lambda - Wert die zu verdichtende Luftmenge und damit die zu leistende Verdichtungsarbeit. Entsprechend verschlechtert sich der Wirkungsgrad der Vorrichtung.

Nachteilig haben große Lamda-Werte ferner zur Folge, daß sich die Abluftmenge erhöht, ohne daß gleichzeitig die Wassermenge im gleichen Verhältnis erhöht wird. Der Wasserdampfpartialdruck sinkt und damit die Kondensierbarkeit des Wassers. Es wird schließlich nicht mehr die für das Gesamtsystem notwendigen Wassermenge vom System produziert.

Lamda-Werte von 1,5 bis 2,5 haben sich für den Betrieb 25 der Vorrichtung aus vorgenannten Gründen als vorteilhaft herausgestellt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Figuren 1 und 2 näher erläutert.

30 Figur 1 zeigt ein Fließbild einer anspruchsgemäßen Vorrichtung mit folgenden Bedeutungen: Dreiecke = Bilanzorte (BO) gemäß den Angaben aus den nachfolgenden Ta-

5

bellen; P: Pumpe, E: Erhitzer, R1: Reformer, MF1: Membranfilter, K1: katalytischer Brenner/ katalytische Konvertierung (z. B bekannt aus der Dissertation "Erik Riedel, D82 RWTH Aachen, Deutschland" sowie aus "ISSN 0944-2952 Berichte des Forschungszentrums Jülich 3240"), B: Befeuchter/Quenchkühler, T: (Entspannungs-) Turbine, G: Gebläse/Verdichter, HE: Kühler/ Kondensatabscheider.

BO Gas/n	1	2	3	4	5	6
CH ₃ OH	1080,5	•	1000	27,8	-	27,8
H ₂ O	<0,2	1300	1300	404,4	-	404,4
H_2	-	-	-	2839,9	2417,2	422,6
CÓ	_	-	-	76,5	-	76,5
CO,	<0,2	<0,2	<0,2	895,6	-	895,6
O ₂	<0,2	<0,2	<0,2	-	-	-
N_2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	-	<0,2
Ar	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	•	<0,2
Σn	1081	1300	2300,1	4244,4	2417,2	1827,1
9/ °C	25	25	250	250	300	300
p/bar	1,0	1,0	20,1	20,0	1,7	20,0

BO Gas/n	7	8	9	10	11	12
CH ₃ OH			_	-	- 1	108,3
H,O	376,1	316,6	1121,3	3914,9	688,7	451,9
H ₂	2417,2	•	-	-	•	422,6
CO	-		-	_	_	76,5
CO ₂	-	5,2	5,2	5,2	5,2	896,4
O_2	<0,2	3021,6	3021,6	1812,9	1812,9	453,3
$\frac{O_2}{N_2}$	<0,2	11719,0	11719,0	11719,0	11718,9	1758,2
Ar		135,1	135,1	135,1	135,1	20,3
Σn	2793,4	15202,7	16002,3	17665,6	14610,7	4187,5
9/ °C	63	25	53	80	45	53
p/bar	1,7	1,0	2,0	2,0	2,0	1,0

BO Gas/n	14	15
CH ₃ OH _(II)	35000	28484

5

10

15

20

25

30

CH ₃ OH _(dampff)	-	6516
9/ °C	67,9	67,9
p/bar	1,21	1,1

Die ersten zwei Tabellen verdeutlichen die Gasströme im System (BO = Bilanzorte gemäß Figur 1 (Fließbild "PEFC-System")). Die dritte Tabelle verdeutlicht die Gasströme im Kühlkreislauf (BO = Bilanzorte gemäß Fließbild "PEFC-System", Kühlarbeit: 227,2 kJ/mol Methanol (Kraftstoff) an Bilanzort (BO) 3)

Figur 2 zeigt einen Quenchkühler mit einem unter erhöhtem Druck betriebenen Behälter A, in den heißes, trokkenes Gas B einströmt. Außerdem wird Wasser C unter erhöhtem Druck in den Behälter hineingeführt und mit einer Düse versprüht. Die dabei entstehenden Wassertröpfchen sind klein, so daß sie schnell verdampfen können.

Die zur Verdampfung benötigte Wärme wird dem heißen, trockenen Gas entnommen. Das Gas wird dadurch gekühlt und gleichzeitig durch das verdampfte Wasser befeuchtet. Wenn die Temperatur des abströmenden, befeuchteten und gekühlten Gas so weit abgesenkt ist, daß eben kein zusätzliches Wasser mehr verdampft werden kann, ist ein optimaler Befeuchtungsgrad des Gases erreicht. Das befeuchtete, gekühlte Gas entweicht durch den Auslaß D
Eine kleine Menge an überschüssigem Wasser senkt die Temperatur des Gasgemisches nur geringfügig und entweicht durch den Auslaß E.

Die in den Quenchkühler eingeleitete Wassermenge wird durch eine Dosiereinrichtung den Anforderungen bezüglich Menge, Temperatur und Druck des trockenen, heißen, zu kühlenden und zu befeuchtenden Gases angepaßt. Der Quenchkühler kann Mittel enthalten, die nicht verdampftes Wasser zurückhalten. Überschüssiges Wasser wird ab-

WO 99/16139 11 PCT/DE98/02839 .

geleitet und kann nach einer Druckerhöhung mittels einer geeigneten Pumpe wieder in den Quenchkühler eingespeist werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Kühlen einer Brennstoffzelle, indem diese durch Überführen einer Flüssigkeit in ein Gas gekühlt wird, wobei die Flüssigkeit vor Eintritt in die Brennstoffzelle auf Siedetemperatur gebracht wird und die Siedetemperatur geringer als die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle ist.

5

10

15

20

25

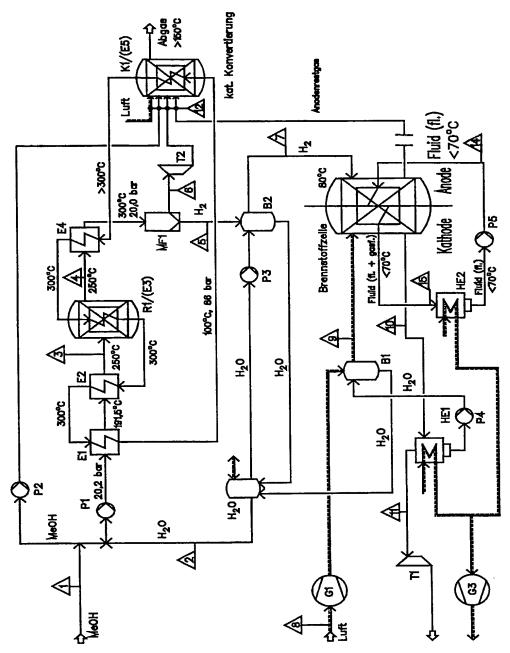
- 2. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, bei dem ein Brennstoff reformiert, der reformierte Brennstoff in einem Quenchkühler durch Verdampfen von Wasser gekühlt und der im Quenchkühler gekühlte Brennstoff der Brennstoffzelle zugeführt wird.
- 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem ein Oxidationsmittel komprimiert, das komprimierte Oxidationsmittel in einem Quenchkühler durch Verdampfen von Wasser gekühlt und das im Quenchkühler gekühlte Oxidationsmittel der Brennstoffzelle zugeführt wird.
 - 4. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, bei dem in der Brennstoffzelle entstehendes Wasser zumindest einem der Quenchkühler zugeführt wird.
 - 5. Vorrichtung mit einer Brennstoffzelle, die Mittel zum Aufheizen einer Kühlflüssigkeit auf Siedetemperatur und zur Zuleitung der aufgeheizten Kühlflüssigkeit in die Brennstoffzelle umfaßt.

WO 99/16139 13 PCT/DE98/02839

6. Vorrichtung nach vorhergehendem Vorrichtungsanspruch mit einem Quenchkühler und einer Zuleitung vom Quenchkühler zur Brennstoffzelle, so daß Brennstoff oder Oxidationsmittel vom Quenchkühler über die Zuleitung zur Brennstoffzelle gelangen kann.

5

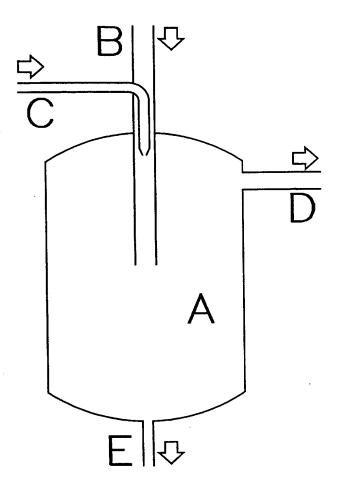
- 7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Vorrichtungsansprüche mit einem externen Reformierungsreaktor und einer Zuleitung vom Reaktor zum Quenchkühler, so daß Brennstoff vom Reaktor zum Quenchkühler gelangen kann.
- 8. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Vorrichtungsansprüche, mit einer Verbindung zwischen
 der Brennstoffzelle und einem Quenchkühler, mittels
 der in der Brennstoffzelle entstehendes Produktwasser dem Quenchkühler zugeleitet werden kann.



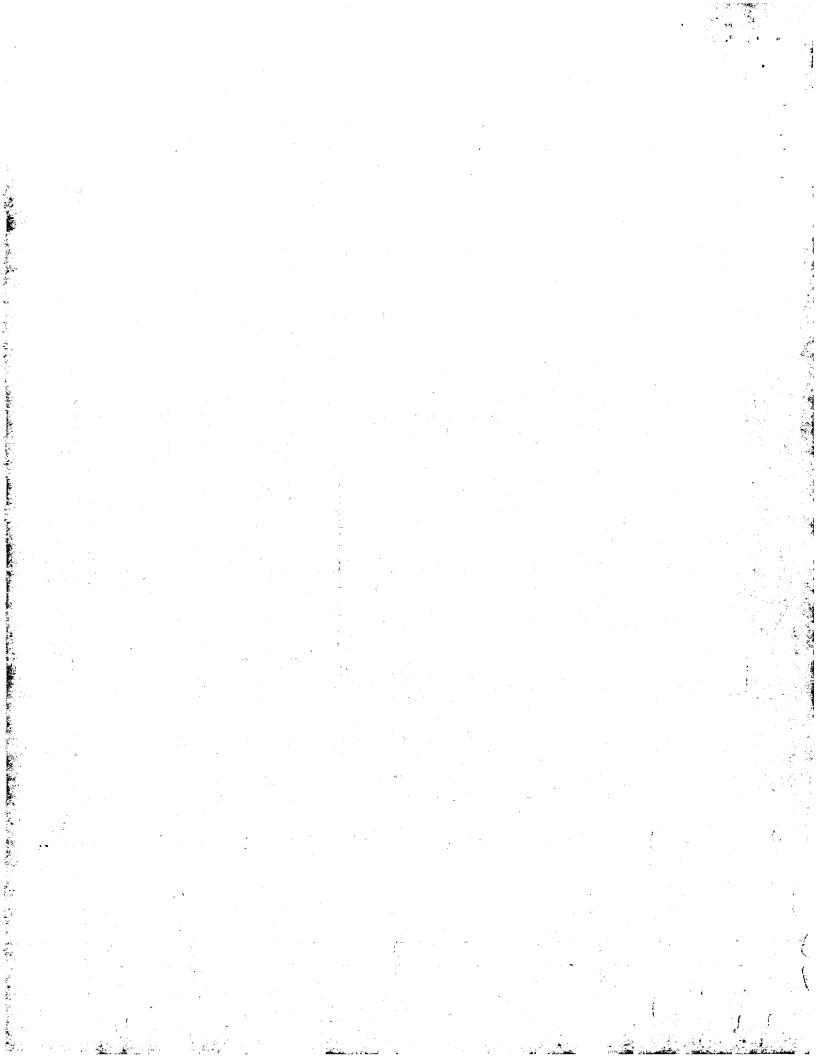
Figur 1

WO 99/16139 PCT/DE98/02839

2/2



Figur 2



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

H01M 8/04, 8/06

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/16139

A3

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

1. April 1999 (01.04.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE98/02839

(22) Internationales Anmeldedatum:

17. September 1998

(17.09.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 41 331.5

19. September 1997 (19.09.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, D-52425 Jülich (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MENZER, Reinhard [DE/DE]; Siemensstrasse 35, D-52428 Jülich (DE). HÖHLEIN, Bernd [DE/DE]; Korbweg 4, D-52441 Linnich (DE). PEINECKE, Volker [DE/DE]; Plochinger Strasse 28, D-73730 Esslingen (DE).

FORSCHUNGSZENTRUM (74) Gemeinsamer Vertreter: JÜLICH GMBH; Personal und Recht - Patent (PR-PT), D-52425 Jülich (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

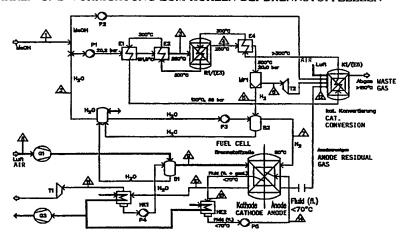
Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenbe-1. July 1999 (01.07.99)

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR COOLING FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM KÜHLEN BEI BRENNSTOFFZELLEN



(57) Abstract

The invention relates to a device with a fuel cell and cooling means in addition to a cooling method in order to operate such a device. The fuel cell is cooled by converting a liquid into a gas. The heat which is to be dissipated is therefore supplied to a liquid which is thus converted into a gas. The liquid is heated to a boiling temperature before entering the fuel cell. The boiling temperature is lower than the operating temperature of the fuel cell. As a result, a homogeneous temperature distribution in the fuel cell is achieved.

(57) Zusammenfassung

Vorrichtung mit einer Brennstoffzelle und Kühlmitteln sowie ein Kühlverfahren zum Betrieb einer solchen Vorrichtung. Die brennstoffzelle wird durch Überführung einer Flussigkeit in ein Gas gekühlt. Die abzuführende Wärme wird also einer Flüssigkeit zugeführt. die dadurch in ein Gas umgewandelt wird. Die Flüssigkeit ist vor Eintritt in die Brennstoffzelle auf Siedetemperatur erhitzt worden. Die Siedetemperatur ist niedriger als die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle. Eine homogene Temperaturverteilung in der Brennstoffzelle wird so erreicht.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑÜ	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	ľΤ	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JР	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Колдо	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Intern Ial Application No PCT/DE 98/02839

A. CLASSII IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER H01M8/04 H01M8/06		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	
8. FIELDS	SEARCHED		
	cumentation searched (classification system followed by classification	ion symbols)	
IPC 6	HOIM		
	·		
Dogumen	ion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the ligide so	arched
Documental	INTERPRETARY OF THE THE THE THE THE THE THE THE THE THE	acci escumente ara motodas in tra natus se	
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data be	ase and, where practical, search terms used	
	•		

C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	levant passages	Relevant to claim No.
Jgu.,			
	HC F 041 244 A /KANOCHTTA TONOVO	CUI ET	1
X	US 5 041 344 A (KAMOSHITA TOMOYO	SHI ET	1
	AL) 20 August 1991	claim 1	
	see column 5, line 48 - line 52; see column 1, line 55 - line 58	Ciailli 1	
	see column 1, line 55 - line 56 see column 2, line 34 - line 64	1	
	see column 3, line 15 - line 26	İ	
	see column 5, line 48 - line 58;	figure 8	
Υ	Jee cordiiii 5, Title 40 Title 50,		2-8
'			- -
х	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN		1,5
	vol. 009, no. 295 (E-360),		•
	21 November 1985		
1	& JP 60 136178 A (NIHON NENRIYO		
1	KAIHATSU KK;OTHERS: 01), 19 July	1985	
	see abstract		2.0
Y			2-8
		-/	
1		• • •	
	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
* Special ca	ategories of cited documents:	"T" later document published after the inte	
"A" docum	ent defining the general state of the art which is not	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the	
1	dered to be of particular relevance document but published on or after the international	invention	
filling o	date	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot	be considered to
	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	Involve an inventive step when the do "Y" document of particular relevance; the o	
citatio	n or other special reason (as specified)	cannot be considered to involve an in	ventive step when the
	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	document is combined with one or mo ments, such combination being obvio	
	ent published prior to the international filling date but	in the art. "&" document member of the same patent	family
	han the pnority date claimed actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	
	•		
2	26 March 1999	08/04/1999	****
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		
1	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	D'hondt, J	

Intern 1al Application No
PCT/DE 98/02839

ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to dam No.
WO 95 06335 A (BALLARD POWER SYSTEMS;BUSWELL RICHARD F (US); CLAUSI JOSEPH V (US) 2 March 1995 see page 19, line 12 - line 16; figures 1,2 see column 24, line 1 - line 32	2,4-8
EP 0 629 013 A (DAIMLER BENZ AG) 14 December 1994 see column 3, line 6 - line 25; figure 1	3,4
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 321 (E-367), 17 December 1985 & JP 60 154472 A (TOSHIBA KK), 14 August 1985 see abstract	1
US 4 824 740 A (ABRAMS MARTIN L ET AL) 25 April 1989 see column 1, line 19 - line 47	1
US 5 344 721 A (SONAI ATSUO ET AL) 6 September 1994 see column 3, line 36 - line 65 see column 6, line 43 - column 7, line 17	1
EP 0 519 369 A (OSAKA GAS CO LTD) 23 December 1992 see column 5, line 20 - line 32	1
US 3 969 145 A (GREVSTAD PAUL E ET AL) 13 July 1976 see column 2, line 65 - column 3, line 17	1
US 5 565 279 A (FREDLEY ROBERT R ET AL) 15 October 1996 see column 1, line 50 - line 53 see column 2, line 4 - line 10	1
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 047 (E-1496), 25 January 1994 & JP 05 275101 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 22 October 1993 see abstract	1
DE 14 96 124 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2 January 1969 see page 29, paragraph 2 see page 30, paragraph 2; figures 7-9	1
-/	
	WO 95 06335 A (BALLARD POWER SYSTEMS; BUSWELL RICHARD F (US); CLAUSI JOSEPH V (US) 2 March 1995 see page 19, line 12 - line 16; figures 1,2 see column 24, line 1 - line 32 EP 0 629 013 A (DAIMLER BENZ AG) 14 December 1994 see column 3, line 6 - line 25; figure 1 PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 321 (E-367), 17 December 1985 & JP 60 154472 A (TOSHIBA KK), 14 August 1985 see abstract US 4 824 740 A (ABRAMS MARTIN L ET AL) 25 April 1989 see column 1, line 19 - line 47 US 5 344 721 A (SONAI ATSUO ET AL) 6 September 1994 see column 3, line 36 - line 65 see column 6, line 43 - column 7, line 17 EP 0 519 369 A (OSAKA GAS CO LTD) 23 December 1992 see column 5, line 20 - line 32 US 3 969 145 A (GREVSTAD PAUL E ET AL) 13 July 1976 see column 2, line 65 - column 3, line 17 US 5 565 279 A (FREDLEY ROBERT R ET AL) 15 October 1996 see column 1, line 50 - line 53 see column 2, line 4 - line 10 PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 047 (E-1496), 25 January 1994 & JP 05 275101 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 22 October 1993 see abstract DE 14 96 124 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2 January 1969 see page 29, paragraph 2; figures 7-9

intern 1al Application No PCT/DE 98/02839

C.(Continue	Ition) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Determine the state We
Category *	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Ą	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 054 (E-385), 4 March 1986 & JP 60 208067 A (TOSHIBA KK:OTHERS: 01), 19 October 1985 see abstract	1
:		

information on patent family members

Interr 1al Application No PCT/DE 98/02839

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5041344 A	20-08-1991	JP 6208266 JP 181936 JP 502795 JP 6114746	7 C 4 B	16-04-1987 27-01-1994 22-04-1993 05-07-1986
WO 9506335 A	02-03-1995	US 536067 AU 66848 AU 763109 CA 214632 EP 067105 JP 850285	8 B 4 A 6 A,C 9 A	01-11-1994 02-05-1996 21-03-1995 02-03-1995 13-09-1995 26-03-1996
EP 0629013 A	14-12-1994	DE 431881 DE 5940227 DE 5940242 EP 062901 JP 268415 JP 701459 JP 274314 JP 701459 US 543401 US 543202 US 564595	7 D 5 D 4 A 9 B 7 A 7 B 9 A 6 A	08-12-1994 07-05-1997 22-05-1997 14-12-1994 03-12-1997 17-01-1995 22-04-1998 17-01-1995 18-07-1995 08-07-1997
US 4824740 A	25-04-1989	CA 129731 DE 387528 DK 16867 EP 029562 JP 101487 JP 203161 JP 706682	2 A 9 B 9 A 6 A 1 C	17-03-1992 19-11-1992 16-05-1994 21-12-1988 19-01-1989 19-03-1996 19-07-1995
US 5344721 A	06-09-1994	JP 528309	1 A	29-10-1993
EP 0519369 A	23-12-1992	JP 504122 US 520811		19-02-1993 04-05-1993
US 3969145 A	13-07-1976	CA 106539 DE 263113 FR 231920 GB 155597 JP 5201363	2 A 9 A 3 A	30-10-1979 10-02-1977 18-02-1977 14-11-1979 02-02-1977
US 5565279 A	15-10-1996	JP 928315	8 A	31-10-1997
DE 1496124 A	02-01-1969	CH 44040 FR 141258 GB 108095 SE 33114 US 339205	3 A 8 A 1 B	24-12-1965 14-12-1970 09-07-1968

intern. ales Aktenzeichen

PCT/DE 98/02839

						
IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES H01M8/04 H01M8/06					
	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssifikation und der IPK				
	RCHIERTE GEBIETE Ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo	de 1				
IPK 6	HOIM	,				
Becherchia	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, so	wat diago usta dia saharana da Cahina	- U			
	to and their part in the south as on a game of the south and the south as a s	Man masa mirai ma lacharchiaitan Gabiala i	aven			
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendete S	uchbegnite)			
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabi	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.			
		TO THE CONTROL OF THE	Dett. Alispider 14.			
X	US 5 041 344 A (KAMOSHITA TOMOYOS	HI ET	1			
	AL) 20. August 1991		-			
	siehe Spalte 5, Zeile 48 - Zeile	52;				
	Anspruch 1 siehe Spalte 1, Zeile 55 - Zeile	58				
	siehe Spalte 2, Zeile 34 – Zeile	64				
	siehe Spalte 3, Zeile 15 - Zeile					
	siehe Spalte 5, Zeile 48 - Zeile Abbildung 8	•				
Y	nobitating o		2-8			
x	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN	•	1 5			
^	vol. 009, no. 295 (E-360),		1,5			
	21. November 1985					
	& JP 60 136178 A (NIHON NENRIYOU KAIHATSU KK;OTHERS: 01), 19. Juli					
	siehe Zusammenfassung	1965				
Y			2-8			
		,				
		/	-, ,			
entn	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie				
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prionitätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der						
aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen E* alteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen						
Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichtung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung "L" Veröffentlichtung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf						
scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden anderen im Recherchenbencht genannten Veröffentlichung belegt werden im Veröffentlichung was besenderen Bedeutung die begannten Scheidung der Scheid						
ausgaführt)						
eine B	Veronenuschung, die sich auf eine mundliche Offenbarung, Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung til einen Fachmann nahellensend ist diese Verbindung für einen Fachmann nahellensend ist					
dem b	tlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben (Patentfamilie ist			
Datum des	Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Rec	herchenberichts			
2	5. März 1999	08/04/1999				
Name und F	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter				
	Europáisches Patemamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.					
	18i. (+31-70) 340-2040, 1x. 31 651 epo ni. Fax: (+31-70) 340-3016	D'hondt, J				

Intern iales Aktenzeichen
PCT/DE 98/02839

	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	an Taile Retr. Assessor Mr.
Kategorie ·	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommende	en Teile Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 95 06335 A (BALLARD POWER SYSTEMS; BUSWELL RICHARD F (US); CLAUSI JOSEPH V (US) 2. März 1995 siehe Seite 19, Zeile 12 - Zeile 16; Abbildungen 1,2 siehe Spalte 24, Zeile 1 - Zeile 32	2,4-8
Y	EP 0 629 013 A (DAIMLER BENZ AG) 14. Dezember 1994 siehe Spalte 3, Zeile 6 - Zeile 25; Abbildung 1	3,4
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 321 (E-367), 17. Dezember 1985 & JP 60 154472 A (TOSHIBA KK), 14. August 1985 siehe Zusammenfassung	1
X	US 4 824 740 A (ABRAMS MARTIN L ET AL) 25. April 1989 siehe Spalte 1, Zeile 19 - Zeile 47	1 .
Α	US 5 344 721 A (SONAI ATSUO ET AL) 6. September 1994 siehe Spalte 3, Zeile 36 - Zeile 65 siehe Spalte 6, Zeile 43 - Spalte 7, Zeile 17	1
A	EP 0 519 369 A (OSAKA GAS CO LTD) 23. Dezember 1992 siehe Spalte 5, Zeile 20 - Zeile 32	1
Α	US 3 969 145 A (GREVSTAD PAUL E ET AL) 13. Juli 1976 siehe Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 3, Zeile 17	1
Α	US 5 565 279 A (FREDLEY ROBERT R ET AL) 15. Oktober 1996 siehe Spalte 1, Zeile 50 - Zeile 53 siehe Spalte 2, Zeile 4 - Zeile 10	1
А	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 047 (E-1496), 25. Januar 1994 & JP 05 275101 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 22. Oktober 1993 siehe Zusammenfassung	1
Α	DE 14 96 124 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2. Januar 1969 siehe Seite 29, Absatz 2 siehe Seite 30, Absatz 2; Abbildungen 7-9	1
	-/	

Intern Tales Aktenzeichen
PCT/DE 98/02839

		PC1/DE 98	7 02033
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	andon Teris	Betr. Anspruch Nr.
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	muen rese	Deti. Arispiticii Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 054 (E-385), 4. März 1986 & JP 60 208067 A (TOSHIBA KK;OTHERS: 01), 19. Oktober 1985 siehe Zusammenfassung		1
	•		
		·	
	ASA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)		

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. ales Aktenzeichen
PCT/DE 98/02839

	echerchenberich rtes Patentdoku		Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US	5041344	Α	20-08-1991	JP JP	62082661 1819367	С	16-04-1987 27-01-1994
				JP JP	5027954 61147467	_	22-04-1993 05-07-1986
WO	9506335	Α	02-03-1995	US	5360679		01-11-1994
				AU	668488		02-05-1996 21-03-1995
				AU . CA	7631094 2146326		02-03-1995
				EP		A,C	13-09-1995
				JP		T	26-03-1996
EP	0629013	Α	14-12-1994	DE		A	08-12-1994
				DE		D	07-05-1997
				DE EP	0629014	D A	22-05-1997 14-12-1994
				JP	2684159		03-12-1997
				JP	7014597		17-01-1995
				JP	2743147	В	22-04-1998
				JP	7014599	Α	17-01-1995
				US	5434016		18-07-1995
				US	5432020		11-07-1995
				US	5645950 	A 	08-07-1997
US	4824740	Α	25-04-1989 _.	CA	1297310		17-03-1992
				DE	3875282		19-11-1992
				DK Ep	168679 0295629	B A	16-05-1994 21-12-1988
				JP		Â	19-01-1989
				JΡ	2031611		19-03-1996
				JP	7066828	B	19-07-1995
us	5344721	Α	06-09-1994	JP	5283091	Α	29-10-1993
ΕP	0519369	Α	23-12 - 1992	JP	5041220		19-02-1993
				us	5208115 	Α	04-05-1993
UŞ	3969145	Α	13-07-1976	CA	1065397		30-10-1979
				DE	2631132		10-02-1977
				FR	2319209		18-02-1977
				GB JP	1555973 52013638		14-11-1979 02-02-1977
US 	5565279 	A	15-10-1996 	JP	9283158	A 	31-10-1997
DE	1496124	Α	02-01-1969	CH	440400		04 10 10-
				FR	1412583		24-12-1965
				GB SE	108 095 8 331141		14-12-1970
				US	3392058		09-07-1968